

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 17/087, 19/08	A1	(11) Numéro d publication internationale: WO 97/11042 (43) Date de publication internationale: 27 mars 1997 (27.03.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP96/04095</p> <p>(22) Date de dépôt international: 17 septembre 1996 (17.09.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 195 34 917.2 20 septembre 1995 (20.09.95) DE</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince-Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HOPP, Peter [DE/DE]; Marxheimer Strasse 12, D-65719 Hofheim (DE). KAUFMANN, Wolf-Dietmar [DE/DE]; Guaitastrasse 12, D-61476 Kronberg (DE).</p> <p>(74) Mandataires: JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société Anonyme), Dépt. de la Propriété Industrielle, Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	

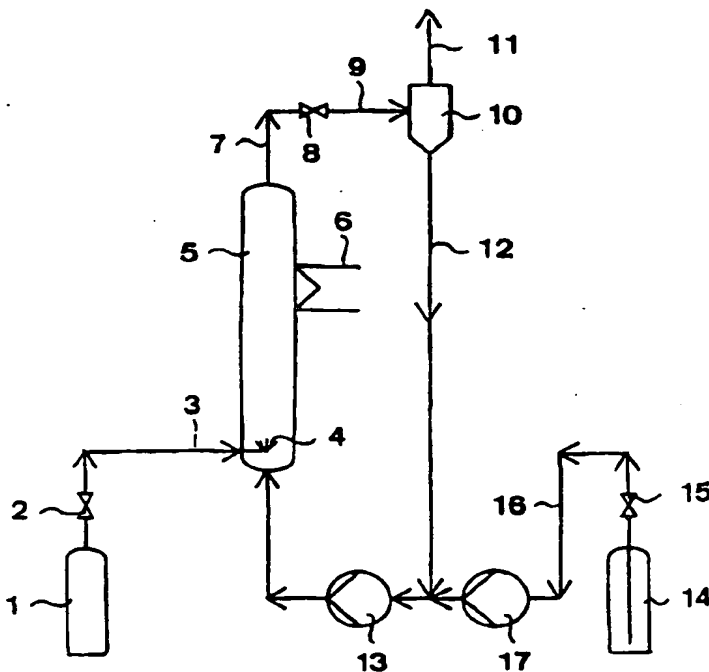
(54) Title: **METHOD FOR PREPARING HEPTAFLUOROPROPANE**(54) Titre: **PROCEDE DE PREPARATION D'HEPTAFLUOROPROPANE**

(57) Abstract

A method for continuously preparing heptafluoropropane by converting hexafluoropropene with HF in the presence of a liquid hydrofluoride of a nitrogenous organic base of formula $[B \times nHF]$, where B is a nitrogenous organic base and n is an integer or a fraction ≤ 4 , wherein HF, hexafluoropropene and the hydrofluoride are converted in a first area at a high pressure p_1 , whereafter the resulting heptafluoropropane is evaporated and isolated from the liquid reaction medium in a second area at a pressure $p_2 < p_1$, and the remaining liquid reaction medium is recirculated to the first area.

(57) Abrégé

L'invention concerne la préparation continue d'heptafluoropropane par conversion d'hexafluoropropène avec du HF en présence d'un hydrofluorure liquide d'une base azotée organique répondant à la formule $[B \times nHF]$, dans laquelle B représente une base azotée organique et n représente un nombre entier ou une fraction ≤ 4 , au cours de laquelle on convertit du HF, de l'hexafluoropropène et l'hydrofluorure dans une première zone sous une pression surélevée p_1 , puis l'heptafluoropropane résultant est évaporé et isolé du mélange réactionnel liquide, dans une deuxième zone sous une pression $p_2 < p_1$, et ensuite le mélange réactionnel liquide restant est retransféré dans la première zone.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Procédé de préparation d'heptafluoropropane

L'invention concerne un procédé de préparation continue de 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (ci-après dénommé heptafluoropropane) par conversion d'hexafluoropropène avec du HF en présence d'un hydrofluorure liquide d'une base azotée organique répondant à la formule générale $[B \times nHF]$, où n
5 représente un nombre entier ou une fraction ≤ 4 et B représente une base azotée organique.

Dans le document EP-A-0 634 383, on décrit un procédé général d'addition de fluorure d'hydrogène sur des alcènes halogénés répondant à la formule générale $R^1CF=CR^2R^3$ avec un tel hydrofluorure $[B \times nHF]$, de préférence $[(CH_3)_3N \times 2,8 HF]$
10 ou $[(C_2H_5)_3N \times 2,8 HF]$, à titre de catalyseur. Les essais avec l'hexafluoropropène sont décrits à l'échelle de laboratoire, tant du point de vue discontinu que du point de vue continu. Dans le cas des deux variantes de réalisation, on n'obtient cependant pas une conversion complète. A cause de son prix élevé, l'hexafluoropropène résiduel contenu dans le produit final d'heptafluoropropane doit être récupéré par une
15 distillation coûteuse.

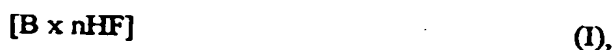
L'objectif était de mettre au point un procédé continu pour la préparation d'heptafluoropropane avec une conversion complète de l'hexafluoropropène.

Dans le document EP-A-0 634 383 mentionné ci-dessus, on utilise dans les Exemples 4 et 5 une colonne à bulles (récipient de réaction avec du catalyseur
20 d'hydrofluorure liquide qui est entièrement chargé de bulles de gaz des réactifs et du produit) pour la conversion en continu d'hexafluoropropène avec du HF. La conversion de l'hexafluoropropène s'élève respectivement à 98,4 et à 99 %. Bien que ces valeurs semblent relativement élevées, elles ne sont cependant pas suffisamment élevées pour rendre superflu le traitement par distillation mentionné ci-dessus.

25 On a maintenant trouvé que la conversion de l'hexafluoropropène peut être augmentée à au moins 99,99 % en faisant passer le mélange réactionnel par deux zones disposées en série, une pression plus élevée régnant dans la première zone par comparaison à celle dans la deuxième zone. À cause de la conversion presque

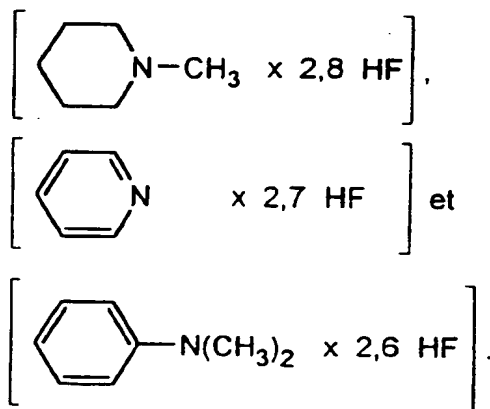
quantitative une élimination par distillation du matériau de départ non-converti n'est pas nécessaire. En outre, le procédé conforme à la présente invention peut être réalisé à grande échelle sans problèmes, ce qui n'est pas possible aussi simplement dans le cas d'une colonne à bulles.

5 L'objet de la présente invention est un procédé de préparation continue d'heptafluoropropane par conversion d'hexafluoropropène avec du HF en présence d'au moins un hydrofluorure liquide d'une base azotée organique répondant à la Formule (I),



10 dans laquelle B représente une base azotée organique et n représente un nombre entier ou une fraction ≤ 4 , caractérisé en ce qu'on convertit dans un procédé cyclique du HF et de l'hexafluoropropène en présence d'un hydrofluorure liquide répondant à la Formule (I) dans une première zone sous une pression $p_1 = 1,3$ à 10 bar, en ce que le mélange réactionnel liquide est ensuite transféré dans une deuxième zone et qu'il s'y
15 trouve sous une pression $p_2 < p_1$, où $p_1 - p_2 \geq 0,3$ bar et $p_2 \geq 1$ bar, en ce que l'heptafluoropropane résultant est évaporé et isolé du mélange réactionnel liquide, et en ce qu'ensuite le mélange réactionnel liquide restant est transféré, après addition d'hexafluoropropène et de HF frais, de nouveau dans la première zone.

20 La température de réaction dans la première zone s'élève de préférence à 40 à 100 °C, en particulier à 50 à 80 °C. Des hydrofluorures appropriés, liquides à ces températures, répondant à la Formule (I), sont par exemple le $[(CH_3)_3N \times 2,8 HF]$, le $[(C_2H_5)_3N \times 2,8 HF]$, le $[(C_4H_9)_3N \times 2,6 HF]$, de même que



De préférence on utilise un des trois hydrofluorures mentionnés en premier lieu. Mais également tous les autres hydrofluorures répondant à la Formule (I), mentionnés dans le document EP-A-0 634 383, qui sont liquides aux températures de réaction choisies, sont appropriés. La préparation des hydrofluorures est également décrite dans le document EP-A-0 634 383, auquel on fait ici référence explicitement. Outre l'hexafluoropropène, les alcènes halogénés indiqués dans ce document peuvent être convertis d'une manière analogue au présent procédé, procédé au cours duquel ils réagissent avec un rendement environ aussi élevé que celui de l'hexafluoropropène.

Dans la première zone, on règle une pression $p_1 = 1,3$ à 10 bar, de préférence $p_1 = 1,5$ à 5 bar. Dans la deuxième zone, on règle une pression $p_2 < p_1$, où $p_2 \geq 1$ bar et la différence de pression $p_1 - p_2 \geq 0,3$ bar. De préférence la différence de pression $p_1 - p_2 = 0,3$ à 2 bar, ce qui peut toujours être réglé par un choix approprié de p_1 et de p_2 à l'intérieur des limites indiquées.

L'heptafluoropropane évaporé et isolé, ou soutiré par distillation, présente une pureté supérieure à 99 % avec un rendement supérieur à 99,99 %.

Le procédé conforme à la présente invention est réalisé par exemple dans l'appareillage suivant (Figure 1) :

De l'hexafluoropropène (HFP) est prélevé sous forme gazeuse du réservoir de stockage (1) et il est introduit par la vanne (2), par la conduite (3) et par le système de distribution de gaz (4) (par exemple des frites de filtre, des filtres frittés, des fonds à tuyères) dans le réacteur (5) servant de première zone, qui est chauffé au moyen d'un système de chauffage (6). Le réacteur (5) est rempli avec le catalyseur d'hydrofluorure liquide. Par le système de distribution de gaz (4), le HFP est d'abord dispersé dans le catalyseur sous forme de petites bulles, qui se dissolvent rapidement d'une manière complète. La présence de bulles de gaz est limitée à la région inférieure du réacteur (environ 1/5 du volume total), de sorte qu'il ne s'agit pas d'une colonne à bulles (c'est-à-dire d'un réacteur chargé complètement de bulles de gaz).

Par la conduite (7), par la vanne (8) et par la conduite (9), le mélange réactionnel parvient au récipient (10) servant de deuxième zone et de cet endroit par la conduite (12) et par la pompe (13) de nouveau dans le réacteur (5). Par la conduite (11), on prélève le produit d'heptafluoropropane souhaité du récipient (10).

Au moyen de la vanne (8) (par exemple un obturateur ou une soupape), on règle dans le réacteur (5) la pression p_1 et dans le récipient (10) la pression $p_2 < p_1$.

Le HF est prélevé sous forme liquide du réservoir de stockage (14) et il est introduit par la vanne (15), par la conduite (16) et par la pompe (17) dans la conduite (12) et il parvient ensuite par la pompe (13) ensemble avec le catalyseur pompé par cette pompe dans le réacteur (5).

Exemple 1

On a travaillé dans l'appareillage décrit ci-dessus. Le réacteur (5) était constitué d'acier de type V4A (longueur = 3.000 mm, diamètre = 134,5 mm). À titre de catalyseur, on a utilisé du tris-hydrofluorure de tri-n-butylammonium (65 kg). La température dans le réacteur (5) s'élevait à 65 °C. La pression dans le réacteur (5) s'élevait à $p_1 = 1,8$ bar et dans le récipient (10) à $p_2 = 1,0$ bar.

Le débit massique s'élevait à : HF = 0,2 kg/h, HFP = 1,5 kg/h. À titre de système de distribution de gaz (4), on a utilisé des frites de filtre (60 μ m). La conversion du HFP s'élevait à 99,999 % et la pureté de l'heptafluoropropane obtenu était de 99,8 %.

Exemple 2

On a travaillé de la manière décrite à l'Exemple 1, avec la seule exception que le débit massique a été doublé : HF = 0,4 kg/h, HFP = 3 kg/h.

La conversion du HFP et la pureté de l'heptafluoropropane étaient tout aussi élevées qu'à l'Exemple 1.

Exemple 3

On a travaillé de la manière décrite à l'Exemple 1, avec la seule exception que le débit massique a été plus que triplé : HF = 0,65 kg/h, HFP = 5 kg/h.

La conversion du HFP et la pureté de l'heptafluoropropane étaient tout aussi élevées qu'à l'Exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation continue de 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane par conversion d'hexafluoropropène avec du HF en présence d'au moins un hydrofluorure liquide d'une base azotée organique répondant à la Formule (I),

5 [B x nHF] (I),

dans laquelle B représente une base azotée organique et n représente un nombre entier ou une fraction ≤ 4 , caractérisé en ce qu'on convertit dans un procédé cyclique du HF et de l'hexafluoropropène en présence d'un hydrofluorure liquide répondant à la Formule (I) dans une première zone sous une pression $p_1 = 1,3$ à 10 bar, en ce que le
10 mélange réactionnel liquide est ensuite transféré dans une deuxième zone et qu'il s'y trouve sous une pression $p_2 < p_1$, où $p_1 - p_2 \geq 0,3$ bar et $p_2 \geq 1$ bar, en ce que l'heptafluoropropane résultant est évaporé et isolé du mélange réactionnel liquide, et en ce qu'ensuite le mélange réactionnel liquide restant est transféré, après addition d'hexafluoropropène et de HF, de nouveau dans la première zone.

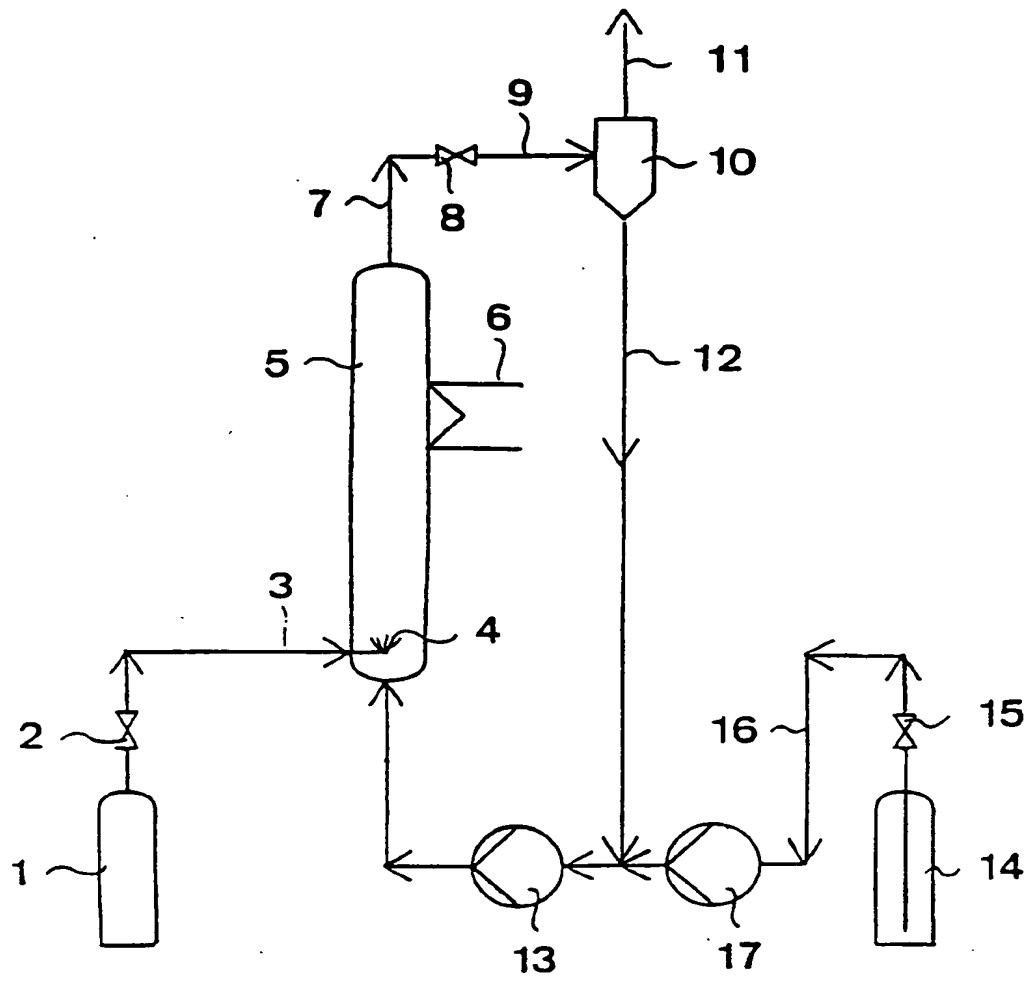
15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise à titre d'hydrofluorure répondant à la Formule (I) du $[(CH_3)_3N \times 2,8 HF]$, du $[(C_2H_5)_3N \times 2,8 HF]$ ou du $[(C_4H_9)_3N \times 2,6 HF]$.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on effectue la conversion dans la première zone à une température de 40 à 100 °C.

20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on effectue la conversion dans la première zone à une pression $p_1 = 1,5$ à 5 bar.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on choisit p_1 et p_2 de telle manière que $p_1 - p_2 = 0,3$ bar à 2 bar.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 96/04095A. CLASSIFICATION P SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C17/087 C07C19/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 634 383 A (HOECHST AG) 18 January 1995 cited in the application see the whole document -----	1,2



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 1996

Date of mailing of the international search report

03.12.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Patent Application No

PCT/EP 96/04095

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0634383	18-01-95	DE-A- 4323264	19-01-95
		DE-A- 4339539	24-05-95
		CA-A- 2127732	13-01-95
		JP-A- 7149678	13-06-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De c internationale No
PCT/EP 96/04095

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07C17/087 C07C19/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 634 383 A (HOECHST AG) 18 Janvier 1995 cité dans la demande voir le document en entier -----	1,2

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 Novembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03.12.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bonnevalle, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des e Internationale No

PCT/EP 96/04095

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0634383	18-01-95	DE-A- 4323264	19-01-95
		DE-A- 4339539	24-05-95
		CA-A- 2127732	13-01-95
		JP-A- 7149678	13-06-95
